

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 297 190

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑯

N° 75 01200

⑯ Procédé de fabrication de phosgène.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.²). **C 01 B 31/28//C 08 G 18/02.**

⑯ ⑯ Date de dépôt 8 janvier 1975, à 15 h 20 mn.
⑯ ⑯ ⑯ Priorité revendiquée :

⑯ Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 32 du 6-8-1976.

⑯ Déposant : SOCIETE TOULOUSAINNE DE PRODUITS CHIMIQUES «TOLOCHIMIE»,
résidant en France.

⑯ Invention de : Serge Doubovetzky, Peter Forschner et François Montazeau.

⑯ Titulaire : *Idem* ⑯

⑯ Mandataire : Bernard Jansen. Service Brevets. Centre de Recherches des Carrières.

La présente invention concerne un procédé de fabrication de phosgène à partir de chlore et d'oxyde de carbone.

Le phosgène est un produit intermédiaire de synthèse très important, notamment dans la chimie des polyuréthannes, car il permet la fabrication des 5 isocyanates à partir des amines correspondantes.

Les méthodes de fabrication du phosgène consistent le plus souvent à faire réagir un mélange de chlore et d'oxyde de carbone. La réaction peut être provoquée par des radiations U.V. ou γ , mais industriellement elle est généralement conduite en phase vapeur en faisant passer un courant de chlore et 10 d'oxyde de carbone sur du carbone par exemple sous forme de charbon actif.

Dans ces conditions, l'un des principaux problèmes posés par cette fabrication réside dans l'évacuation des calories dégagées du fait de la forte exothermicité de la réaction.

Les solutions classiques de ce type de problème consistent en général à 15 diluer les gaz réactionnels soit au moyen d'un gaz inerte vis-à-vis de la réaction, soit au moyen des gaz de queue dont on a éliminé le produit recherché.

Ces deux techniques présentent chacune des inconvénients. En effet, le gaz inerte est perdu, ce qui augmente le coût du procédé et le recyclage des gaz de queue impose l'utilisation d'une machine tournante dont le fonctionnement est 20 toujours délicat lorsque les produits manipulés sont aussi dangereux que l'oxyde de carbone ou le phosgène.

La Demanderesse a constaté que lorsque l'on divise la masse catalytique en au moins deux parties distinctes successives, que l'on introduit tout l'oxyde de carbone à l'entrée de la première alors que l'introduction du chlore est 25 répartie également ou inégalement sur l'entrée des différents lits de catalyseur, la conduite de la réaction est beaucoup plus aisée et les conditions de fonctionnement du matériel moins éprouvantes.

L'invention concerne donc un procédé de fabrication de phosgène par réaction en phase vapeur entre le chlore et l'oxyde de carbone à une température comprise entre 50 et 400°C, sous une pression absolue comprise entre 1 et 30 10 bars en présence de carbone, caractérisé en ce que :

- la réaction est effectuée par passage des réactifs sur au moins deux lits de catalyseur successifs,
- la totalité de l'oxyde de carbone est introduite au niveau du premier lit et une fraction du chlore total est introduite au niveau de 35 chaque lit,
- le rapport molaire de l'oxyde de carbone au chlore total est supérieur à 1.

Le chlore industriel convient parfaitement à la mise en oeuvre du procédé.

L'oxyde de carbone peut contenir jusqu'à 5 % en volume de dioxyde de carbone. Toutefois, plus la pureté est grande, plus les problèmes de séparation des produits de la réaction sont aisés à résoudre.

Le rapport molaire oxyde de carbone/chlore total doit être supérieur à 1. De façon préférée, il est fixé entre 1,0 et 1,10. En effet la Demanderesse a constaté que dans ce cas les conditions de fonctionnement des installations sont les plus simples, notamment en ce qui concerne l'élimination de l'excès d'oxyde de carbone qui est aisément obtenu par simple condensation du phosgène. Lorsque le rapport molaire est supérieur à 1,10, des installations de récupération de l'oxyde de carbone en excès qui doivent être mises en oeuvre grèvent les coûts d'investissements et d'exploitation sans qu'un avantage important soit obtenu par ailleurs.

Le carbone, en présence duquel la réaction est conduite, est de préférence choisi sous forme de particules ou de granules dont les propriétés géométriques et mécaniques n'entraînent aucune difficulté de mise en oeuvre. En pratique, les charbons actifs dont la surface spécifique est de l'ordre de 1000 m²/g et la granulométrie est comprise entre 0,4 et 5 mm sont préférés. Il convient cependant de noter que les conditions énoncées concernant le charbon ne sont pas critiques.

20 Selon un mode particulier de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, le catalyseur peut être dilué au moyen d'une charge inerte telle que le graphite.

La température à l'intérieur de la masse catalytique est comprise entre 50 et 400°C.

25 La pression absolue à l'intérieur des réacteurs est comprise entre 1 et 10 bars, de préférence 3 et 7 bars. En-dessous de la pression atmosphérique, la productivité devient faible et de plus la condensation du phosgène devient difficile. Au-dessus de 10 bars, les avantages de la pression sur la chimie de la réaction sont compensés par le coût du matériel résistant à cette pression.

30 Selon une variante du procédé, la pression dans les différents réacteurs peut ne pas être la même. Elle reste cependant toujours comprise entre 1 et 10 bars.

35 Bien que rien n'interdise d'envisager l'utilisation d'autres types d'appareils, les réacteurs tubulaires sont très préférés. Un mode de réalisation pratique particulièrement avantageux consiste à utiliser un faisceau tubulaire refroidi par un liquide réfrigérant tel que l'eau ou le tétrachlorure de carbone.

40 Selon une variante du procédé, lorsque l'on désire obtenir un phosgène particulièrement pur, notamment avec une teneur en chlore inférieur à 200 ppm, il est utile de faire passer les gaz réactionnels, après les réacteurs, dans un ou plusieurs finisseurs.

BEST AVAILABLE COPY

L'exemple ci-après illustre l'invention sans la limiter aux caractéristiques opératoires spécifiquement décrites.

Exemple

5 Deux réacteurs monotubulaires de 27 mm de diamètre, montés en série sont chargés chacun sur une hauteur de 1,05 m de charbon actif (charbon issu de noix de coco, surface spécifique 1200 m²/g, granulométrie : 1,25-3 mm, densité apparente : 0,5).

1,430 kg/h de chlore et 1,180 kg/h d'oxyde de carbone sont introduits au niveau du premier réacteur, 1,430 kg/h de chlore est introduit dans le mélange phosgène/oxyde de carbone entrant dans le deuxième réacteur (rapport molaire oxyde de carbone/chlore total = 1,05).

La pression est de 5 bars et le refroidissement assuré par une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau.

10 A la sortie du deuxième réacteur, le mélange gazeux passe dans un finisseur de 42 mm de diamètre chargé de charbon actif sur une hauteur de 4,2 m.

A la sortie du finisseur, le mélange est envoyé dans un condenseur à saumure qui permet la récupération de phosgène contenant moins de 200 ppm de chlore.

15 L'unité pilote a produit pendant plusieurs jours 4 kg/h de phosgène (rendement 99 %).

REVENDICATIONS

- 1) Procédé de fabrication de phosgène par réaction en phase vapeur entre le chlore et l'oxyde de carbone à une température comprise entre 50°C et 400°C, sous une pression comprise entre 1 et 10 bars en présence de carbone, caractérisé en ce que :
 - 5 - la réaction est effectuée par passage des réactifs sur au moins deux lits de catalyseur successifs,
 - la totalité de l'oxyde de carbone est introduite au niveau du premier lit et une fraction du chlore total est introduite au niveau de chaque lit,
 - le rapport molaire de l'oxyde de carbone au chlore total est supérieur à 10 1.
- 2) Procédé selon la revendication 1, dans lequel le rapport molaire de l'oxyde de carbone au chlore total est compris entre 1 et 1,10.
- 3) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la pression est comprise entre 3 et 7 bars.
- 15 4) Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte de plus une étape de finition de la réaction.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1000-1200-1300